



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01B 33/193, C09C 1/30, C08K 3/36		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/30302
			(43) Date de publication internationale: 3 octobre 1996 (03.10.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00462 (22) Date de dépôt international: 28 mars 1996 (28.03.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/03676 29 mars 1995 (29.03.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOMAL, Yves [FR/FR]; 43, rue Duhesme, F-75018 Paris (FR). CHEVALIER, Yvonick [FR/FR]; Lot Belvédère, F-69270 Fontaines-Saint-Martin (FR). PRAT, Evelyne [FR/FR]; 3, rue Lavoisier, F-93500 Pantin (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	

(54) Title: NOVEL METHOD FOR PREPARING PRECIPITATED SILICA, NOVEL ZINC-CONTAINING PRECIPITATED SILICAS, AND USE THEREOF FOR REINFORCING ELASTOMERS

(54) Titre: NOUVEAU PROCÉDE DE PREPARATION DE SILICE PRÉCIPITÉE, NOUVELLES SILICES PRÉCIPITÉES CONTENANT DU ZINC ET LEUR UTILISATION AU RENFORCEMENT DES ELASTOMERES

(57) Abstract

A novel method for preparing precipitated silica having a good dispersibility and highly satisfactory reinforcing properties is disclosed. Novel precipitated silicas in the form of a powder, substantially spherical beads or granules are also disclosed. Said silicas are characterised in that they have a CTAB specific surface area of 90-250 m²/g, a BET specific surface area of 90-250 m²/g, a DOP oil absorption of less than 300 ml/100 g, and a zinc content of 1-5 wt %, and in that the number N of stearic acid molecules consumed per nm² of the silica surface, when stearic acid is reacted with said silica in xylene for 2 hours at 120 °C, is at least 1. Furthermore, the use of said silicas as reinforcing fillers for elastomers, in particular for enhancing the rheological properties thereof, is disclosed.

(57) Abrégé

L'invention concerne un nouveau procédé de préparation de silice précipitée ayant une bonne aptitude à la dispersion et des propriétés renforçantes très satisfaisantes. Elle est également relative à de nouvelles silices précipitées se présentant sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, ces silices étant caractérisées par le fait qu'elles possèdent une surface spécifique CTAB comprise entre 90 et 250 m²/g, une surface spécifique BET comprise entre 90 et 250 m²/g, une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g, une teneur en zinc comprise entre 1 et 5 % en poids et par le fait que le nombre N de molécules d'acide stéarique consommées par nm² de surface de silice, lorsque l'on fait réagir de l'acide stéarique avec cette silice dans du xylène pendant 2 heures à 120 °C, est d'au moins 1. L'invention concerne aussi l'utilisation desdites silices comme charges renforçantes pour élastomères, notamment pour améliorer leurs propriétés rhéologiques.

US 5958127

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Nouveau procédé de préparation de silice précipitée,
nouvelles silices précipitées contenant du zinc et leur utilisation
au renforcement des élastomères

5

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de silice précipitée, des silices précipitées se présentant en particulier sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, et leur application comme charge renforçante pour les élastomères.

10

On sait que la silice précipitée est utilisée depuis longtemps comme charge blanche renforçante dans les élastomères.

Cependant, comme toute charge renforçante, il convient qu'elle puisse se manipuler d'une part, et surtout s'incorporer d'autre part, facilement dans les mélanges.

15

On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où, d'une part, la charge présente une très bonne aptitude à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère (incorporabilité de la charge) et à se désagréger ou se désagglomérer sous la forme d'une poudre très fine (désagrégation de la charge), et où, d'autre part, la poudre issue du processus de désagrégation précité peut elle-même, à son tour, se disperser parfaitement et d façon homogène dans l'élastomère (dispersion de la poudre).

20

25

De plus, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de silice ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomère, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions silice/silice ont pour conséquence néfaste de limiter les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les interactions silice/élastomère susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélange, étaient effectivement obtenues (ce nombre théorique d'interactions silice/élastomère étant, comme cela est bien connu, directement proportionnel à la surface externe, de la silice utilisée).

30

35

En outre, de telles interactions silice/silice tendent, à l'état cru, à augmenter la raideur et la consistance des mélanges, rendant ainsi leur mise en oeuvre plus difficile.

Le problème se pose de disposer de charges qui, tout en pouvant avoir une taille relativement élevée, améliorent les propriétés rhéologiques des élastomères et présentent avantageusement une bonne aptitude à la dispersion dans les élastomères.

5 La présente invention a pour but d'obvier aux inconvénients précités et de résoudre le problème sus-mentionné.

Plus précisément, elle a notamment pour but de proposer un nouveau procédé de préparation de silice précipitée ayant, de manière avantageuse, une bonne aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) et des propriétés
10 renforçantes très satisfaisantes, en particulier qui, utilisées à titre de charge renforçante pour élastomères, confère à ces derniers d'excellentes propriétés rhéologiques tout en leur procurant de bonnes propriétés mécaniques.

L'invention concerne également des silices précipitées qui, de préférence, se présentent sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou,
15 éventuellement, de granulés, et qui, tout en présentant une taille relativement élevée, ont des propriétés renforçantes très satisfaisantes et, de manière préférée, une très bonne aptitude à la dispersion (et à la désagglomération).

Elle est relative enfin à l'utilisation desdites silices précipitées comme charges renforçantes pour élastomères.

20 Dans l'exposé qui suit, la surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NFT 45007 (novembre 1987).

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la
25 norme NFT 45007 (novembre 1987) (5.12).

La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en oeuvre le dioctylphtalate.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est mesurée selon la norme NFT-030100.

30 Le pH est mesuré selon la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5 % dans l'eau).

On précise enfin que les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure, les diamètres de pores étant calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 130° et une tension
35 superficielle γ égale à 484 Dynes/cm (porosimètre MICROMERITICS 9300).

L'aptitude à la dispersion et à la désagglomération des silices selon l'invention peut être quantifiée au moyen d'un test spécifique de désagglomération.

Le test de désagglomération est réalisé selon le protocole suivant :

5 la cohésion des agglomérats est appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification ; on mesure ainsi l'aptitude à la désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un
10 sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi
15 une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 % (ce qui correspond à une énergie dissipée
20 par l'embout de la sonde de 120 Watt/cm²). La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre un volume (exprimé en ml) connu de la suspension homogénéisée.

La valeur du diamètre médian \varnothing_{50} que l'on obtient est d'autant plus faible
25 que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On détermine également le rapport (10 x volume de suspension introduite (en ml))/densité optique de la suspension détectée par le granulomètre (cette densité optique est de l'ordre de 20). Ce rapport est indicatif du taux de fines, c'est-à-dire du taux de particules inférieures à 0,1 μm qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce
30 rapport appelé facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

L'un des objets de l'invention est un procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le
35 séchage de cette suspension, dans lequel on réalise la précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial

étant inférieur à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7,

5 (iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

et dans lequel on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids,

10 caractérisé en ce que ledit procédé comprend une des deux opérations (a) ou (b) suivantes :

(a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé du zinc, puis un agent basique, et, lorsque ladite séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium,

15 (b) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé du zinc et, lorsque ladite séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium.

20 Il a été ainsi trouvé que l'introduction de zinc, et ce selon une méthode particulière, combinée à une concentration faible en silicate (exprimée en SiO_2) et en électrolyte dans le pied de cuve initial et à un taux approprié de matière sèche de la suspension à sécher constituait une condition importante pour conférer aux produits obtenus leurs très bonnes propriétés, notamment des propriétés renforçantes très satisfaisantes (en particulier au niveau de la rhéologie des

25 élastomères) et préférentiellement une aptitude à la dispersion remarquable.

Il est à noter, d'une manière générale, que le procédé concerné est un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on fait agir, dans des conditions très particulières, un agent acidifiant sur un silicate.

30 Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi.

On peut rappeler que l'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

35 L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

Le silicate peut présenter une concentration exprimée en silice comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 60 et 250 g/l.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, par exemple entre 3,0 et 3,7.

En ce qui concerne plus particulièrement le procédé de préparation de l'invention, la précipitation se fait d'une manière spécifique selon les étapes suivantes.

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte (étape (i)). La quantité de silicate présente dans le pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

Le terme électrolyte s'entend ici dans son acception normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

Selon une caractéristique du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en électrolyte dans le pied de cuve initial est (supérieure à 0 g/l et inférieure à 17 g/l, de préférence inférieure à 14 g/l).

Selon une autre caractéristique du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en silicate dans le pied de cuve initial est (supérieure à 0 g/l et inférieure à 100 g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est inférieure à 90 g/l, notamment à 85 g/l. Elle peut dans certains cas être inférieure à 80 g/l).

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut (étape (ii)).

Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur du pH d'au moins environ 7, généralement comprise entre 7 et 8.

Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de pH, on procède alors à une addition simultanée (étape (iii)) d'agent acidifiant et de silicate.

Cette addition simultanée est de préférence réalisée de manière telle que la valeur du pH soit constamment égale (à +/- 0,1 près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (ii).

Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation selon l'invention, celui-ci comprend une des deux opérations (a) ou (b) mentionnées précédemment, c'est-à-dire :

(a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé du zinc, puis un agent basique, et, lorsque la séparation, mise en œuvre dans le procédé, comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium, ou

(b) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé du zinc et, lorsque la séparation, mise en œuvre dans le procédé, comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium.

Dans une première variante du procédé de préparation selon l'invention (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (a)), on effectue avantageusement, après avoir réalisé la précipitation selon les étapes (i), (ii) et (iii) précédemment décrites, les étapes successives suivantes :

(iv) on ajoute au milieu réactionnel (c'est-à-dire à la suspension ou bouillie réactionnelle obtenue) au moins un composé du zinc,

(v) on ajoute au milieu réactionnel un agent basique, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7,4 et 10, en particulier entre 7,8 et 9,

(vi) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins 7, en particulier comprise entre 7 et 8,5, par exemple entre 7 et 8.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après l'addition simultanée de l'étape (iii), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 60 minutes, en particulier de 3 à 30 minutes.

Dans cette première variante, il peut être souhaitable, entre l'étape (iii) et l'étape (iv), et notamment avant ledit mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu

réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6.

5 L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors des étapes (ii), (iii) et (vi) de la première variante du procédé de préparation selon l'invention.

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué entre l'étape (v) et l'étape (vi), par exemple pendant 2 à 60 minutes, en particulier pendant 5 à 45 minutes.

10 De même, un mûrissement du milieu réactionnel est le plus souvent effectué après l'étape (vi), par exemple pendant 2 à 60 minutes, en particulier pendant 5 à 30 minutes.

15 L'agent basique utilisé lors de l'étape (iv) peut être une solution d'ammoniaque ou, de préférence, une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude).

Dans une seconde variante du procédé de préparation selon l'invention (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (b)), on effectue, après les étapes (i), (ii) et (iii) précédemment décrites, une étape (iv) qui consiste à ajouter au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé du zinc.

20 Il peut être alors avantageux d'effectuer, après l'addition simultanée de l'étape (iv), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 minutes.

25 Dans cette seconde variante, il peut être souhaitable, après l'étape (iv), et notamment après ce mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins 7, en particulier comprise entre 7 et 8,5, par exemple entre 7 et 8.

30 L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors des étapes (ii) et (iii) de la seconde variante du procédé de préparation selon l'invention.

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué après cette addition d'agent acidifiant, par exemple pendant 1 à 60 minutes, en particulier pendant 3 à 30 minutes.

35 Le composé de zinc employé dans le procédé de préparation selon l'invention est en général un sel organique ou inorganique de zinc.

A titre d'exemples de sel organique, on peut citer notamment les sels d'acides carboxyliques ou polycarboxyliques, comme les sels d'acide acétique, citrique, tartrique ou oxalique.

A titre d'exemples de sel inorganique, on peut citer notamment les halogénures et les oxyhalogénures (comme les chlorures, les oxychlorures), les nitrates, les phosphates, les sulfates et les oxysulfates.

5 Dans la pratique, le composé du zinc peut être utilisé sous la forme d'une solution, en général aqueuse.

De préférence, on emploie à titre de composé du zinc un sulfate de zinc.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 70 et 98 °C.

10 Selon une variante de l'invention, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 96 °C.

Selon une autre variante (préférée) de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 96 °C, puis on augmente la température en quelques minutes, de préférence jusqu'à 15 une valeur comprise entre 80 et 98 °C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction ; les opérations (a) ou (b) sont ainsi habituellement effectuées à cette valeur constante de température.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

20 Dans la première variante du procédé de préparation selon l'invention (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (a)), cette séparation comporte, en général, une filtration (suivie d'un lavage si nécessaire) et un délitage, ledit délitage étant de préférence effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium et, de préférence, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit 25 précédemment (dans ce dernier cas, le composé de l'aluminium et l'agent acidifiant sont avantageusement ajoutés de manière simultanée).

L'opération de délitage, qui peut être réalisée par exemple par passage du gâteau de filtration dans un broyeur de type colloïdal ou à bille, permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement.

30 Dans la seconde variante du procédé de préparation selon l'invention (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (b)), la séparation comporte aussi, en général, une filtration (suivie d'un lavage si nécessaire) et un délitage, ledit délitage étant de préférence effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium et, en général, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit 35 précédemment (dans ce dernier cas, le composé de l'aluminium et l'agent acidifiant sont avantageusement ajoutés de manière simultanée).

Le composé d l'aluminium consiste, en général, en un aluminat de métal alcalin, notamment de potassium ou, de manière très préférée, de sodium.

De préférence, la quantité de composé du zinc utilisée dans le procédé de préparation selon l'invention est telle que la silice précipitée préparée contient entre 1 et 5 %, en particulier entre 1,5 et 4 %, par exemple entre 1,5 et 2,5 %, en poids de zinc.

- 5 La séparation mise en œuvre dans le procédé de préparation selon l'invention comprend habituellement une filtration effectuée au moyen de toute méthode convenable, par exemple au moyen d'un filtre à bande, d'un filtre rotatif sous vide ou, de préférence, d'un filtre presse.

10 La suspension de silice précipitée ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée.

Selon une caractéristique du procédé de préparation selon l'invention, cette suspension doit présenter immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids, de préférence d'au plus 22 % en poids.

Ce séchage peut se faire selon tout moyen connu en soi.

- 15 De préférence, le séchage se fait par atomisation.

A cet effet, on peut utiliser tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbines, à buses, à pression liquide ou à deux fluides.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, la suspension à sécher présente un taux de matière sèche supérieur à 15 % en poids, de préférence supérieur à 17 % en poids et, par exemple, supérieur à 20 % en poids. Le séchage est alors de préférence effectué au moyen d'un atomiseur à buses.

25 La silice précipitée susceptible d'être obtenue selon ce mode de réalisation de l'invention et de préférence en mettant en œuvre un filtre presse se présente avantageusement sous forme de billes sensiblement sphériques, de préférence d'une taille moyenne d'au moins 80 μm .

Il est à noter que l'on peut également, après la filtration, à une étape ultérieure du procédé, rajouter au gâteau de filtration de la matière sèche, par exemple de la silice sous forme pulvérulente.

30 A l'issue du séchage, on peut procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré, notamment sur le produit obtenu par séchage de suspension présentant un taux de matière sèche supérieur à 15 % en poids. La silice précipitée qui est alors susceptible d'être obtenue se présente généralement sous forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne d'au moins 15 μm , en particulier comprise entre 15 et 60 μm , par exemple entre 20 et 45 μm .

35 Les produits broyés à la granulométrie désirée peuvent être séparés des éventuels produits non conformes au moyen par exemple de tamis vibreurs présentant des tailles de maille appropriées, et les produits non conformes ainsi récupérés être renvoyés au broyage.

De même, selon un autre mode de réalisation de l'invention, la suspension à sécher présente un taux de matière sèche d'au plus 15 % en poids. Le séchage est alors en général effectué au moyen d'un atomiseur à turbines. La silice précipitée qui est alors susceptible d'être obtenue selon ce mode de réalisation de l'invention et de préférence en mettant en œuvre un filtre rotatif sous vide se présente généralement sous la forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne d'au moins 15 μm , en particulier comprise entre 30 et 150 μm , par exemple entre 45 et 120 μm .

Enfin, le produit séché (notamment à partir d'une suspension ayant un taux de matière sèche d'au plus 15 % en poids) ou broyé peut, selon un autre mode de réalisation de l'invention, être soumis à une étape d'agglomération.

On entend ici par agglomération tout procédé qui permet de lier entre eux des objets finement divisés pour les amener sous la forme d'objets de plus grande taille et résistant mieux mécaniquement.

Ces procédés sont notamment la compression directe, la granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que eau, slurry de silice, ...), l'extrusion et, de préférence, le compactage à sec.

Lorsque l'on met en œuvre cette dernière technique, il peut s'avérer avantageux, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération aussi appelée pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier.

La silice précipitée susceptible d'être obtenue selon ce mode de réalisation de l'invention se présente avantageusement sous la forme de granulés, de préférence de taille d'au moins 1 mm, en particulier comprise entre 1 et 10 mm.

A l'issue de l'étape d'agglomération, les produits peuvent être calibrés à une taille désirée, par exemple par tamisage, puis conditionnés pour leur utilisation future.

Les poudres, de même que les billes, de silice précipitée obtenues par le procédé selon l'invention offrent ainsi l'avantage, entre autre, d'accéder de manière simple, efficace et économique à des granulés tels que précités, notamment par des opérations classiques de mise en forme, telles que par exemple une granulation ou un compactage, sans que ces dernières n'entraînent de dégradations susceptibles de masquer, voire annihiler, les bonnes propriétés intrinsèques attachées à ces poudres ou ces billes, comme cela peut être le cas dans l'art antérieur en mettant en œuvre des poudres classiques.

D'autres objets de l'invention consistent en de nouvelles silices précipitées ayant, de manière avantageuse, une bonne aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) et des propriétés renforçantes très satisfaisantes, en

particulier qui, utilisées à titre de charge renforçante pour élastomères, confère à ces derniers d'excellentes propriétés rhéologiques tout en leur procurant de bonnes propriétés mécaniques.

Ainsi, il est maintenant proposé, selon l'invention, une nouvelle silice précipitée caractérisée en ce qu'elle présente :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 90 et 250 m²/g, par exemple entre 120 et 230 m²/g,

- une surface spécifique BET comprise entre 90 et 250 m²/g, par exemple entre 120 et 240 m²/g,

- une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g, de préférence comprise entre 200 et 295 ml/100g,

- une teneur en zinc comprise entre 1 et 5 % en poids, de préférence entre 1,5 et 4 % en poids,

et en ce que le nombre N de molécules d'acide stéarique consommées par nm² de surface de silice, lorsque l'on fait réagir de l'acide stéarique avec de ladite silice dans du xylène pendant 2 heures à 120 °C, est d'au moins 1, de préférence d'au moins 1,2, en particulier d'au moins 1,5.

La silice selon l'invention présente, de manière préférée, une teneur en zinc comprise entre 1,5 et 4 % en poids ; cette teneur peut être notamment comprise entre 1,5 et 2,5 % en poids.

Une des caractéristiques essentielles de la silice précipitée selon l'invention est sa consommation, en milieu modèle (le xylène), d'un ingrédient de vulcanisation du caoutchouc (l'acide stéarique).

La Demanderesse a ainsi constaté que les silices précipitées présentant un nombre N particulier, en combinaison avec les autres caractéristiques mentionnées dans le présent exposé, permettaient notamment de conférer aux élastomères d'excellentes propriétés rhéologiques tout en leur procurant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Pour déterminer cette caractéristique (nombre N), on fait réagir de l'acide stéarique en présence de la silice dans du xylène, pendant 2 heures à 120 °C. Puis, on dose par spectrométrie infra-rouge (IR) la quantité d'acide stéarique restant dans le xylène après réaction ; on peut alors déduire la quantité d'acide stéarique qui a été consommée par la silice, et donc le nombre N de molécules d'acide stéarique consommées par nm² de surface de la silice.

On décrit plus précisément ci-dessous le mode opératoire utilisé pour déterminer cette caractéristique.

On ajoute 60,2 g (soit 70 ml) de xylène dans un ballon contenant 3,17 g d'acide stéarique. On bouche le ballon, puis on le place sous agitation magnétique pendant quelques minutes.

On ajoute ensuite 12,04 g de silice.

5 On place le ballon dans un bain d'huile à 120 °C, sous reflux (en y adaptant un réfrigérant). On met alors le ballon sous agitation magnétique pendant 105 mn. Puis on arrête l'agitation et on laisse encore le ballon dans le bain d'huile pendant 15 mn. La durée totale de la réaction à 120 °C est donc de 2 heures.

10 On retire le réfrigérant et on sort le ballon du bain d'huile.

On filtre le contenu du ballon sur un système de microfiltration (ensemble MILLIPORE avec filtres à membranes DURAPORE en fluorure de polyvinylidène (dimension des pores : 0,45 µm)).

15 On dilue ensuite, dans 10 g de xylène, 10 g du filtrat obtenu : on obtient une solution S.

Parallèlement, on prépare des solutions étalon d'acide stéarique dans le xylène (ayant un taux d'acide stéarique inférieur à 2 % en masse) et on réalise les spectres IR (de 400 à 4000 cm⁻¹) de chacune d'entre elles. Le pic caractéristique de l'acide stéarique se situe à 1710 cm⁻¹. L'amplitude de ce pic
20 associé au taux d'acide stéarique de la solution permet de tracer la droite du taux d'acide stéarique de la solution en fonction de l'absorbance IR à 1710 cm⁻¹ ; par régression linéaire, on obtient l'équation de la droite d'étalonnage.

De même, on réalise le spectre IR de la solution S. La valeur du pic caractéristique de l'acide stéarique ramenée à l'équation de la droite
25 d'étalonnage permet de déterminer le taux d'acide stéarique présente dans la solution S ; en tenant compte de la masse de xylène ajouté lors de la dilution, on obtient le taux d'acide stéarique du filtrat de la réaction. Le taux et donc la quantité d'acide stéarique consommé par la silice au cours de la réaction se déduisent du taux d'acide stéarique initial et du taux d'acide stéarique après
30 réaction (celui-ci étant le taux d'acide stéarique du filtrat) . On détermine alors le nombre N de molécules d'acide stéarique consommées par nm² de surface de la silice.

Le zinc contenu dans la silice précipitée selon l'invention n'est pas, de manière préférée, sous forme cristallisée, mais se présente plutôt sous forme
35 amorphe (ceci peut être déterminé par diffraction des rayons X).

Selon une variante (préférée) de l'invention, la silice précipitée présente :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 90 et 185 m²/g, en particulier 120 et 185 m²/g, par exemple entre 140 et 180 m²/g,

- un diamètre médian (\emptyset_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 4 μm , de préférence inférieur à 3 μm ,

- un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 6 ml, de préférence supérieur à 10 ml.

5 Le diamètre médian (\emptyset_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, de la silice précipitée selon cette variante de l'invention peut être inférieur à 2,8 μm , par exemple inférieur à 2,5 μm .

10 Le facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de la silice précipitée selon cette variante de l'invention peut être supérieur à 11 ml, par exemple supérieur à 14 ml.

La surface spécifique BET de la silice précipitée selon cette variante de l'invention est comprise, en général, entre 90 et 195 m^2/g , en particulier entre 120 et 195 m^2/g , par exemple entre 150 et 190 m^2/g .

Selon une autre variante de l'invention, la silice précipitée présente :

15 - une surface spécifique CTAB supérieure à 185 m^2/g et inférieure à 220 m^2/g ,

- un diamètre médian (\emptyset_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 7 μm , de préférence inférieur à 5,5 μm .

20 Le diamètre médian (\emptyset_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, de la silice précipitée selon cette variante de l'invention peut être inférieur à 4 μm .

Le facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de la silice précipitée selon cette variante de l'invention peut être supérieur à 6 ml.

La surface spécifique BET de la silice précipitée selon cette variante de l'invention est comprise, en général, entre 185 et 230 m^2/g .

25 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, une des caractéristiques de la silice peut également résider dans la distribution, ou répartition, du volume poreux, et notamment dans la distribution du volume poreux qui est généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å. Ce dernier volume correspond au volume poreux utile des charges qui sont
30 employées dans le renforcement des élastomères. L'analyse des porogrammes montre qu'alors la silice selon un mode particulier de l'invention possède une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente au moins 50 %, par exemple au moins 60 %, du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs
35 ou égaux à 400 Å.

Selon une variante très préférée de l'invention, la silice possède un rapport surface spécifique BET / surface spécifique CTAB compris entre 1,0 et 1,2, c'est-à-dire qu'elle présente de préférence une faible microporosité.

Le pH de la silice selon l'invention est, en général, compris entre 8,0 et 9,0, par exemple entre 8,3 et 8,9.

Les silices selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou, éventuellement, de granulés et sont notamment caractérisées par le fait que, tout en ayant une taille relativement élevée, elles présentent des propriétés renforçantes très satisfaisantes et, de préférence, une excellente aptitude à la dispersion et à la désagglomération. Elles peuvent ainsi présenter ainsi une aptitude à la dispersion et à la désagglomération avantageusement supérieure, à surface spécifique identique ou proche et à taille identique ou proche, à celle des silices de l'art antérieur.

Les poudres de silice selon l'invention présentent préférentiellement une taille moyenne d'au moins 15 μm ; celle-ci est par exemple comprise entre 15 et 60 μm (notamment entre 20 et 45 μm) ou entre 30 et 150 μm (notamment entre 45 et 120 μm).

Elles possèdent, de manière préférée, une prise d'huile DOP comprise entre 240 et 290 ml/100g.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdites poudres est, en général, d'au moins 0,17, et, par exemple, comprise entre 0,2 et 0,3.

Lesdites poudres présentent généralement un volume poreux total d'au moins 2,5 cm^3/g , et, plus particulièrement, compris entre 3 et 5 cm^3/g .

Elles permettent notamment d'obtenir un très bon compromis mise en œuvre/propriétés mécaniques à l'état vulcanisé.

Elles constituent aussi des précurseurs privilégiés pour la synthèse de granulés tels que décrits plus loin.

Les billes sensiblement sphériques selon l'invention présentent préférentiellement une taille moyenne d'au moins 80 μm .

Selon certaines variantes de l'invention, cette taille moyenne des billes est d'au moins 100 μm , par exemple d'au moins 150 μm ; elle est généralement d'au plus 300 μm et se situe de préférence entre 100 et 270 μm . Cette taille moyenne est déterminée selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

Elles possèdent, de manière préférée, une prise d'huile DOP comprise entre 240 et 290 ml/100g.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdites billes (ou perles) est, en général, d'au moins 0,17, et, par exemple, comprise entre 0,2 et 0,34.

Elles présentent habituellement un volume poreux total d'au moins 2,5 cm^3/g , et plus particulièrement, compris entre 3 et 5 cm^3/g .

Comme indiqué ci-avant, une telle silice sous forme d billes sensiblement sphériques, avantageusement pleines, homogènes, peu poussiérantes et de bonne coulabilité, présente, de préférence, une très bonne aptitude à la désagglomération et à la dispersion. En outre, elle présente de bonnes propriétés renforçantes. Une telle silice constitue également un précurseur privilégié pour la synthèse des poudres et des granulés selon l'invention.

Une telle silice sous forme de billes sensiblement sphériques constitue une variante très avantageuse de l'invention.

Les dimensions des granulés selon l'invention sont préférentiellement d'au moins 1 mm, en particulier comprises entre 1 et 10 mm, selon l'axe de leur plus grande dimension (longueur).

Ils possèdent, de manière préférée, une prise d'huile DOP comprise entre 200 et 260 ml/100g.

Lesdits granulés peuvent se présenter sous des formes les plus diverses. A titre d'exemple, on peut notamment citer les formes sphérique, cylindrique, parallélépipédique, de pastille, de plaquette, de boulette, d'extrudé à section circulaire ou polylobée.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdits granulés est en général d'au moins 0,27 et peut aller jusqu'à 0,37.

Ils présentent généralement un volume poreux total d'au moins 1 cm³/g, et, plus particulièrement, entre 1,5 et 2 cm³/g.

Les silices selon l'invention, notamment sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, sont de préférence préparées selon l'une des variantes appropriées du procédé de préparation conforme à l'invention et décrit précédemment.

Les silices selon l'invention ou préparées par le procédé selon l'invention trouvent une application particulièrement intéressante dans le renforcement des élastomères, naturels ou synthétiques. Elles confèrent à ces élastomères d'excellentes propriétés rhéologiques tout en leur procurant de bonnes propriétés mécaniques et, en général, une bonne résistance à l'abrasion. De plus, ces élastomères sont alors de préférence sujets à un échauffement réduit.

L'invention est donc également relative à l'utilisation de ces silices pour améliorer les propriétés rhéologiques (illustrées, par exemple, par la consistance MOONEY, le couple mini) des élastomères.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (comparatif)

On prépare une silice (référéncée A1) conformément à l'exemple 12 de la demande de brevet européen EP-A-0520862 (n° de dépôt 92401677.7).

Les caractéristiques de la silice obtenue A1 sous forme de billes
5 sensiblement sphériques sont les suivantes :

	- surface spécifique CTAB	160 m ² /g
	- surface spécifique BET	170 m ² /g
	- prise d'huile DOP	276 ml/100g
10	- teneur pondéral en zinc	< 0,005 %
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,90 cm ³ /g
	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,55 cm ³ /g
15	- rapport V2/V1	61 %
	- pH	6,5
	- taille moyenne des particules	260 μm

20 Le nombre N de molécules d'acide stéarique consommées par nm² de surface de silice, lorsque l'on fait réagir de l'acide stéarique avec de ladite silice A1 dans du xylène pendant 2 heures à 120 °C (conformément au mode opératoire exposé dans la description) est égal à 0,5.

On soumet la silice A1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

25 Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 4,3 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 6,5 ml.

EXEMPLE 2

30 Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 624 litres d'eau
- 11,2 kg de Na₂SO₄
- 35 - 310 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO₂/Na₂O égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,230.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuv initial est alors de 79 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 80 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors, à un débit de 7,0 l/mn, de l'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8,0. La température de la réaction est de 80 °C pendant les 30 premières minutes ; elle est ensuite portée de 80 à 94 °C en 15 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement, pendant 30 minutes, dans le milieu réactionnel, du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant, à un débit de 2,4 l/mn, et de l'acide sulfurique également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de manière à maintenir le pH, pendant la période d'introduction, à une valeur constamment égale à $8,0 \pm 0,1$.

Après cette addition simultanée, on y introduit ensuite, pendant 12 minutes, à un débit de 9,3 l/mn, une solution aqueuse contenant 85 g/l de sulfate de zinc. A l'issue de cette addition, on introduit dans le milieu réactionnel une solution aqueuse contenant 180 g/l de soude, jusqu'à ce que le pH du milieu réactionnel soit égal à 8,0.

On arrête ensuite l'introduction de soude et on maintient le milieu réactionnel pendant 10 minutes sous agitation.

Puis on introduit de l'acide sulfurique du type décrit ci-avant, jusqu'à ce que le pH du milieu réactionnel soit égal à 7,1.

On arrête ensuite l'introduction d'acide et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 5 minutes à une température de 94 °C.

La durée totale de la réaction est de 128 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,20 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 8,4 et de perte au feu égale à 78,0 % (donc un taux de matière sèche de 22,0 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P1 sous forme de billes sensiblement sphériques sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	151 m ² /g
- surface spécifique BET	158 m ² /g

	- prise d'huile DOP	262 ml/100g
	- teneur pondéral en zinc	1,80 %
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,92 cm ³ /g
5	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,47 cm ³ /g
	- rapport V2/V1	51 %
	- pH	8,5
	- taille moyenne des particules	260 μm

10

Le nombre N de molécules d'acide stéarique consommées par nm² de surface de silice, lorsque l'on fait réagir de l'acide stéarique avec de ladite silice P1 dans du xylène pendant 2 heures à 120 °C (conformément au mode opératoire exposé dans la description) est égal à 1,2.

15

On soumet la silice P1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 2,2 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 14,1 ml.

20 EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'utilisation et le comportement d'une silice selon l'invention et d'une silice non conforme à l'invention dans une formulation pour caoutchouc industriel.

25

On utilise la formulation suivante (les parties sont exprimées en poids) :

	- Caoutchouc SBR ⁽¹⁾	50
	- Caoutchouc KBR01 ⁽²⁾	25
	- Caoutchouc naturel SMR5L	25
30	- Silice	51
	- ZnO actif ⁽³⁾	1,82
	- Acide stéarique	0,35
	- 6PPD ⁽⁴⁾	1,45
	- CBS ⁽⁵⁾	1,1
35	- DPG ⁽⁶⁾	1,4
	- Soufre ⁽⁷⁾	0,9
	- Silane X50S ⁽⁸⁾	8,13

(1) Copolymère styrène butadiène solution type Buna VSL 1955 S25

(2) Polybutadiène

(3) Oxyde de zinc qualité caoutchouc

(4) N-(diméthyl-1,3 butyl)-N'-phényl-p-phénylène diamine

5 (5) N-cyclohexyl 2-benzothiazyl sulfénamide

(6) Diphenyl guanidine

(7) Agent vulcanisant

(8) Agent de couplage silice/caoutchouc (produit commercialisé par la Société
DEGUSSA)

10

Les formulations sont préparées de la manière suivante :

Dans un mélangeur interne (type BANBURY), on introduit dans cet ordre et aux temps et températures du mélange indiqués entre parenthèses :

- 15
- du SBR, du KBR01 et du caoutchouc naturel (t_0)(60 °C)
 - le X50S et les 2/3 de la silice ($t_0 + 1$ mn)(80 °C)
 - le ZnO, l'acide stéarique, le 6PPD et 1/3 de la silice ($t_0 + 2$ mn)(100 °C)

20 La décharge du mélangeur (tombée du mélange) se fait quand la température de la chambre atteint 165 °C (c'est-à-dire, à peu près $t_0 + 5$ mn 15 s). Le mélange est introduit sur un mélangeur à cylindres, maintenus à 30 °C, pour y être calandré. Sur ce mélangeur, on introduit le CBS, le DPG et le soufre.

Après homogénéisation et trois passages au fin, le mélange final est calandré sous la forme de feuilles de 2,5 à 3 mm d'épaisseur.

25 Les résultats des essais sont les suivants :

1- Propriétés rhéologiques

Les mesures sont réalisées sur les formulations à l'état cru.

30 Les résultats sont reportés dans le tableau I ci-dessous. On a indiqué l'appareillage utilisé pour conduire les mesures.

TABLEAU I

	A1	P1
Consistance MOONEY ⁽¹⁾	105	92
Couple mini (In.lb) ⁽²⁾	25,0	20,8

35

- (1) Viscosimètre MOONEY MV 2000E (mesure de Mooney Large (1+4) à 100 °C)
(2) Rhéomètre MONSANTO 100 S

La formulation obtenue à partir de la silice selon l'invention conduit aux valeurs les plus faibles.

Ceci traduit une plus grande facilité de mise en oeuvre des mélanges préparés à partir des silices selon l'invention, en particulier au niveau d s opérations d'extrusion et de calandrages souvent réalisées lors de la confection de compositions élastomériques (moindre dépense d'énergie pour mettre en oeuvre le mélange, plus grande facilité d'injection lors du mélangeage, moindre gonflement en filière lors de l'extrusion, moindre retrait au calandrage,...).

2- Propriétés mécaniques

Les mesures sont réalisées sur les formulations vulcanisées.
La vulcanisation est réalisée en portant les formulations à 150 °C pendant 40 minutes.

Les normes suivantes ont été utilisées :

- (i) essais de traction (résistance à la rupture, allongement à la rupture)
NFT 46-002 ou ISO 37-1977
(ii) essais de résistance à l'abrasion
DIN 53-516

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

	A1	P1
Résistance rupture (MPa)	18.6	20.2
Allongement rupture (%)	456	521
Résistance abrasion (mm ³) (1)	52	51

(1) la valeur mesurée est la perte à l'abrasion : plus elle est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion.

30

Ces derniers résultats montrent le bon effet de renforcement conféré par la silice selon l'invention.

Ainsi, tout en conduisant à des propriétés rhéologiques nettement meilleures, la silice selon l'invention procure des propriétés mécaniques au moins

sensiblement équivalentes, voire même meilleures que celles obtenues avec la silice de l'art antérieur.

Le haut pouvoir renforçant de la silice selon l'invention est confirmé par les valeurs élevées obtenues pour la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture.

De plus, on note que la silice selon l'invention présente un comportement satisfaisant au niveau de la résistance à l'abrasion.

3- Propriétés dynamiques

Les mesures sont réalisées sur les formulations vulcanisées.

La vulcanisation est obtenue en portant les formulations à 150 °C pendant 40 minutes. Les résultats (illustrant la tendance à l'échauffement) sont reportés dans le tableau III ci-dessous (plus la valeur est faible, moindre est la tendance à l'échauffement). On a indiqué l'appareillage utilisé pour conduire la mesure.

TABLEAU III

	A1	P1
Tangente delta 70 °C ⁽¹⁾	0.140	0.125

(1) Visco-élasticimètre INSTRON

La tendance à l'échauffement obtenu à partir de la silice selon l'invention est assez faible.

REVENDEICATIONS

- 5 1/ Procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel on réalise la précipitation de la manière suivante :
- 10 (i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l,
- 15 (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7,
- (iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,
- 20 et dans lequel on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids,
- caractérisé en ce que ledit procédé comprend une des deux opérations (a) ou (b) suivantes :
- 25 (a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé du zinc, puis un agent basique, et, lorsque ladite séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage est de
- 30 préférence effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium,
- (b) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé du zinc et, lorsque ladite séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage est de
- 35 préférence effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium.

2/ Procédé selon la revendication 1, comprenant la réaction d'un silicat avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silic précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel :

5 - on réalise la précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve
10 initial étant inférieure à 17 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7,

15 (iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

- puis, on effectue les étapes successives suivantes :

20 (iv) on ajoute au milieu réactionnel au moins un composé du zinc,

(v) on ajoute au milieu réactionnel un agent basique, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7,4 et 10, en particulier entre 7,8 et 9,

25 (vi) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins 7, en particulier comprise entre 7 et 8,5,

30 - la séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de la filtration, le délitage étant effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium,

- on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 %
35 en poids.

3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, entre l'étape (iii) et l'étape (iv), on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence

jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5.

5 4/ Procédé selon la revendication 1, comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel on réalise la précipitation de la manière suivante :

10 (i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l,

15 (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

20 (iv) on ajoute au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé du zinc,

et dans lequel on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 %.

25 5/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que, après l'étape (iv), on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant.

30 6/ Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de la filtration, le délitage étant effectué en présence d'au moins un composé de l'aluminium.

35 7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité de composé du zinc utilisée est telle que la silice précipitée préparée contient entre 1 et 5 % en poids de zinc.

8/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé du zinc est un sel organique ou inorganique du zinc, le sel organique

étant de préférence choisi parmi les sels d'acides carboxyliques ou polycarboxyliques, et le sel inorganique étant de préférence choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les nitrates, les phosphates, les sulfates et les oxysulfates.

5

9/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé de zinc est un sulfate de zinc.

10

10/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé de l'aluminium est un aluminat de métal alcalin.

11/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le composé de l'aluminium est un aluminat de sodium.

15

12/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ladite séparation comprend une filtration effectuée au moyen d'un filtre presse.

13/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit séchage est effectué par atomisation.

20

14/ Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche supérieur à 15 % en poids, de préférence supérieur à 17 % en poids.

25

15/ Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que ledit séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses.

16/ Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que le produit séché est ensuite broyé.

30

17/ Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le produit broyé est ensuite aggloméré.

35

18/ Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 15 % en poids.

19/ Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le produit séché est ensuite aggloméré.

20/ Silice précipitée susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 19.

5 21/ Silice précipitée caractérisée en ce qu'elle présente :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 90 et 250 m²/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 90 et 250 m²/g,
- une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g,
- 10 - une teneur en zinc comprise entre 1 et 5 % en poids,

et en ce que le nombre N de molécules d'acide stéarique consommées par nm² de surface de silice, lorsque l'on fait réagir de l'acide stéarique avec de ladite silice dans du xylène pendant 2 heures à 120 °C, est d'au moins 1.

15 22/ Silice selon la revendication 21, caractérisée en ce que le zinc n'est pas sous forme cristallisée.

20 23/ Silice selon l'une des revendications 21 et 22, caractérisée en ce que N est d'au moins 1,2, de préférence d'au moins 1,5.

24/ Silice selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en zinc comprise entre 1,5 et 4 % en poids.

25 25/ Silice selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisée en ce qu'elle présente :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 90 et 185 m²/g,
- un diamètre médian (ϕ_{50}), après désagglomération aux ultra-sons,
- 30 inférieur à 4 μ m, de préférence inférieur à 3 μ m,
- un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 6 ml, de préférence supérieur à 10 ml.

35 26/ Silice selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisée en ce qu'elle présente :

- une surface spécifique CTAB supérieure à 185 m²/g et inférieure à 220 m²/g,

- un diamètre médian (ϕ_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 7 μm , de préférence inférieur à 5,5 μm .

5 27/ Silice selon l'une des revendications 21 à 26, caractérisée en ce qu'elle possède une prise d'huile DOP comprise entre 200 et 295 ml/100g.

10 28/ Silice selon l'une des revendications 21 à 27, caractérisée en ce qu'elle possède une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente au moins 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.

15 29/ Silice selon l'une des revendications 21 à 28, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 μm .

30/ Silice selon la revendication 29, caractérisée en ce que ladite taille moyenne est d'au moins 100 μm , en particulier d'au moins 150 μm .

20 31/ Silice selon l'une des revendications 21 à 28, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 15 μm .

25 32/ Silice selon l'une des revendications 29 à 31, caractérisée en ce qu'elle possède une prise d'huile DOP comprise entre 240 et 290 ml/100g.

33/ Silice selon l'une des revendications 21 à 28, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de granulés de taille d'au moins 1 mm.

30 34/ Silice selon la revendication 33 caractérisée en ce qu'elle possède une prise d'huile DOP comprise entre 200 et 260 ml/100g.

35 35/ Utilisation comme charge renforçante pour élastomères d'une silice obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 19 ou d'une silice selon l'une des revendications 20 à 34.

36/ Utilisation d'une silice obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 19 ou d'une silice selon l'une des revendications 20 à 34 pour améliorer les propriétés rhéologiques des élastomères.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B33/193 C09C1/30 C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 December 1992 see claims 1,3-9,16,23-25,29-31,39 see claim 41 see page 18, line 49 - page 19, line 15 ---	1-5, 12-19, 21,26-37
A	FR,A,2 303 763 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 8 October 1976 see claims 1,3,5,10 see page 20, line 10 - page 32, line 32 ---	1-4,21, 36
A	US,A,4 040 858 (WASON) 9 August 1977 see claims 1-11 see column 2, line 54 - column 3, line 14 see column 4, line 63 - column 5, line 14 see column 5, line 39 - line 55 -----	1-4,21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 July 1996

Date of mailing of the international search report

22.07.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00462

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-520862	30-12-92	FR-A-	2678259	31-12-92
		AU-B-	647282	17-03-94
		AU-B-	1853692	21-01-93
		CA-A-	2072399	27-12-92
		CN-A-	1069244	24-02-93
		JP-A-	5201719	10-08-93
		JP-B-	6074127	21-09-94
		US-A-	5403570	04-04-95

FR-A-2303763	08-10-76	AU-B-	505536	22-11-79
		AU-B-	1143676	01-09-77
		BE-A-	839462	13-09-76
		CA-A-	1093789	20-01-81
		CH-A-	612897	31-08-79
		DE-A-	2610207	23-09-76
		GB-A-	1536199	20-12-78
		JP-C-	1677474	13-07-92
		JP-A-	51136841	26-11-76
		JP-B-	62050403	24-10-87
		LU-A-	74534	11-07-77
		NL-A-	7602568	14-09-76
		SE-B-	413237	12-05-80
		SE-A-	7602791	13-09-76
		SE-B-	446503	22-09-86
		SE-A-	7907276	31-08-79
		US-A-	4336245	22-06-82
		US-A-	4422880	27-12-83
		US-A-	4132806	02-01-79
		US-A-	4157920	12-06-79
		US-A-	4161455	17-07-79

US-A-4040858	09-08-77	US-A-	3988162	26-10-76
		US-A-	4015996	05-04-77
		US-I-	8564255	30-03-76
		US-A-	4144321	13-03-79

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 96/00462

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01B33/193 C09C1/30 C08K3/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 Décembre 1992 voir revendications 1,3-9,16,23-25,29-31,39 voir revendication 41 voir page 18, ligne 49 - page 19, ligne 15 ---	1-5, 12-19, 21,26-37
A	FR,A,2 303 763 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 8 Octobre 1976 voir revendications 1,3,5,10 voir page 20, ligne 10 - page 32, ligne 32 --- -/-	1-4,21, 36

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- * "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- * "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- * "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- * "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- * "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- * "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- * "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- * "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- * "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 Juillet 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

2 2. 07. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande internationale No
PCT/FR 96/00462

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US,A,4 040 858 (WASON) 9 Août 1977 voir revendications 1-11 voir colonne 2, ligne 54 - colonne 3, ligne 14 voir colonne 4, ligne 63 - colonne 5, ligne 14 voir colonne 5, ligne 39 - ligne 55 -----</p>	1-4,21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT/FR 96/00462

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-520862	30-12-92	FR-A- 2678259	31-12-92
		AU-B- 647282	17-03-94
		AU-B- 1853692	21-01-93
		CA-A- 2072399	27-12-92
		CN-A- 1069244	24-02-93
		JP-A- 5201719	10-08-93
		JP-B- 6074127	21-09-94
		US-A- 5403570	04-04-95

FR-A-2303763	08-10-76	AU-B- 505536	22-11-79
		AU-B- 1143676	01-09-77
		BE-A- 839462	13-09-76
		CA-A- 1093789	20-01-81
		CH-A- 612897	31-08-79
		DE-A- 2610207	23-09-76
		GB-A- 1536199	20-12-78
		JP-C- 1677474	13-07-92
		JP-A- 51136841	26-11-76
		JP-B- 62050403	24-10-87
		LU-A- 74534	11-07-77
		NL-A- 7602568	14-09-76
		SE-B- 413237	12-05-80
		SE-A- 7602791	13-09-76
		SE-B- 446503	22-09-86
		SE-A- 7907276	31-08-79
		US-A- 4336245	22-06-82
		US-A- 4422880	27-12-83
		US-A- 4132806	02-01-79
		US-A- 4157920	12-06-79
		US-A- 4161455	17-07-79

US-A-4040858	09-08-77	US-A- 3988162	26-10-76
		US-A- 4015996	05-04-77
		US-I- 8564255	30-03-76
		US-A- 4144321	13-03-79
